

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/075562 A1

(51)国際特許分類⁷: C08L 57/06, C08F 4/72, 8/42, C08K 5/00, C09J 157/06, 171/00, 183/04, C09K 3/10

(74)共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/001048

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2005年1月20日 (20.01.2005)

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(26)国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(30)優先権データ:

特願2004-027331 2004年2月3日 (03.02.2004) JP
特願2004-107453 2004年3月31日 (31.03.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72)発明者; よび

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 玉井仁 (TAMAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6760078 兵庫県高砂市伊保2-5-18-405 Hyogo (JP). 矢野理子 (YANO, Ayako) [JP/JP]; 〒6750065 兵庫県加古川市加古川町篠原町5-304 Hyogo (JP).



(54)Title: CURABLE COMPOSITION

(54)発明の名称: 硬化性組成物

(57)Abstract: A curable composition which comprises a vinyl polymer (I) having at least one crosslinkable silyl group and having a main chain formed through a living radical polymerization method and an antioxidant(II). The curable composition can provide a rubbery cured product which is improved in weatherproof adhesiveness to a transparent photocatalyst-coated article to be adhered while retaining the adhesiveness to a substrate for general use, exhibits a low modulus and a high elongation, and further has such high weather resistance that it is free from the occurrence of a crack or the discoloration on the surface thereof even when used outdoors for a long period of time.



(57)要約: 本発明は、汎用基材への接着性を維持しつつ、光触媒コート透明被着体に対する耐候接着性を改善した低モジュラスで高伸びを有し、さらに屋外で長期の使用下においても表面にクラックや変色が生じない高耐候性を示すゴム状硬化物を与える硬化性組成物を提供する。本発明にかかる硬化性組成物は、架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体(I)、及び、酸化防止剤(II)を含有する。

明細書

硬化性組成物

技術分野

5

本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）、及び、酸化防止剤（II）を含有する硬化性組成物に関する。

10

背景技術

架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物は、建築物の内外装の部材間やジョイント部の目地に充填し、風雨の侵入を防止する建築用シーリング材や、各種被着体を接着させる接着剤として使用されている。主鎖構造がポリオキシアルキレン重合体で架橋性シリル基を有する、いわゆる変成シリコーン系シーリング材が、作業性、広温度領域での柔軟性が良いことから広く使用されているが、近年の建築物におけるグレージング材用途を中心に長期耐用のニーズに応えるには、耐候性が不十分な場合があった。

また、近年、メンテナンスフリーの観点から光触媒活性（酸化チタン）を有する組成物をコートした透明な被着体（光触媒コート透明基材）が屋外用に使用される様になってきている。本用途に対しては、変成シリコーンシーリング材あるいはアクリル変成した超耐候性変成シリコーンシーリング材を用いた場合には耐候接着性が不十分であること、及び架橋性シリル基含有ビニル系共重合体硬化性組成物を用いた場合には、表面耐候性、耐候接着性が改善されることが示されている（例えば、特願2003-344180号参照）。しかし、光触媒コート透明材料では表面にコートする光触媒の量により活性が異なり、活性の高い光触媒コート透明材料に、架橋性シリル基含有ビニル系共重合体硬化性組成物からなるシーリング材を適用した場合にも、耐候接着性が不十分な場合があることが分かってきた。

ビニル系重合体を含有する硬化性組成物に酸化防止剤を添加すると、硬化性組成物の硬化物の耐熱性を向上することが示されているが（例えば、特開2003-113324号公報）、以下に記載する様な光触媒コート被着体に対する優れた耐候接着性を有することは見いだされていなかった。

5

発明の開示

本発明は、汎用基材への接着性を維持しつつ、光触媒コート透明被着体に対する耐候接着性を改善した低モジュラスで高伸びを有し、さらに屋外で長期の使用下においても表面にクラックや変色が生じない高耐候性を示すゴム状硬化物を10与えうる硬化性組成物を提供する。

発明者らは、上述の現状に鑑み、銳意検討した結果、上記課題を解決できる硬化性組成物を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）（以下、単に「ビニル系重合体（I）」と称することがある。）、及び、酸化防止剤（II）を含有する透明材料用硬化性組成物（以下、単に「硬化性組成物」と称することがある。）である。

好ましい実施態様としては、透明材料が建築材料、土木用材料、輸送機用材料、または、自動車用材料であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

20 好ましい実施態様としては、透明材料がガラス、ポリカーボネート、または、（メタ）アクリル樹脂であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、透明材料が、その表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が設けられてなるものであることを特徴とする硬化性組成物に関する。

25 好ましい実施態様としては、表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が、光触媒作用を有する材料とさらに親水性材料を含む層であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、酸化防止剤（II）がヒンダードフェノール系化

合物であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、さらに、可塑剤（III）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、可塑剤（III）がフタル酸エステル類であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、可塑剤（III）がポリオキシアルキレン系重合体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の分子量分布が1.8未満であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の主鎖が（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の主鎖が（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の主鎖がアクリル系重合体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の主鎖がアクリル酸エスチル系重合体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の主鎖の製造法であるリビングラジカル重合法が、原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、原子移動ラジカル重合法が周期律表第7族、8族、9族、10族、又は11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる金属錯体を触媒とすることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄を中心金属とする錯体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の架橋性シリル基が下記一般式（1）



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO-$ （式中、 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示し、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい）で表されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} 又は R^{11} がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基又は加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は1、2又は3を示す。 b は0、1又は2を示す。 l は0～19の整数を示す。ただし、 $a + 1 - b \geq 1$ であることを満足する。)

15 で表されることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、ビニル系重合体（I）の架橋性シリル基が主鎖末端にあることを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、さらに、架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体（IV）を、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～1000重量部含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、さらに、架橋性シリル基を有し、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られた重合体（V）を、ビニル系重合体（I）100重量部に対して3～300重量部含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

25 好ましい実施態様としては、さらに、錫系硬化触媒（VI）を、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～20重量部含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

さらに、本発明は、上記硬化性組成物を用いた接着剤に関する。

さらに、本発明は、上記硬化性組成物を用いたシーリング材に関する。

さらに、本発明は、上記硬化性組成物を用いた液状ガスケットに関する。

発明の効果

5 本発明の硬化性組成物によれば、汎用基材への優れた接着性を有し、中でも光触媒コート基材に対する優れた耐候接着性を有する硬化物を得ることができる。本発明の硬化性組成物によれば、長期にわたって表面の汚れが少なく、表面にクラックや変色が生じない高耐候性の硬化物が得られる。

10 発明を実施するための最良の形態

本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）、及び、酸化防止剤（II）を含有する透明材料用硬化性組成物に関するものである。なお、本発明における架橋性シリル基とは、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基のことを言う。

15 以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体（I）>>
<主鎖>

本発明のビニル系重合体（I）の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては、
20 特に限定されず、各種のものを用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メ

タ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これら

は、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

ビニル系重合体（I）の主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体（I）を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70モル%以上が、上記モノマーであることを意味する。

なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお、上記表現形式で（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を表す。

なお、限定はされないが、ゴム弾性を要求する用途には、当該ビニル系重合体（I）のガラス転移温度が、室温ないしは使用温度よりも低いことが好ましい。本発明におけるビニル系重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー（G P C）で測定した重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）との比（M_w/M_n）は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.3以下である。本発明でのG P C測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

本発明におけるビニル系重合体（I）の数平均分子量は特に制限はないが、G P Cで測定した場合、500～1,000,000の範囲が好ましく、5,000～50,000がさらに好ましい。

＜主鎖の合成法＞

本発明におけるビニル系重合体（I）の合成法は、制御ラジカル重合の中でもリビングラジカル重合に限定されるが、原子移動ラジカル重合が好ましい。以下にこれらについて説明する。

5 制御ラジカル重合

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物等を用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法（フリーラジカル重合法）」と、末端等の制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

10 「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

15 「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応等を起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

20 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

25 これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリング等による停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の

狭い (M_w/M_n が 1. 1 ~ 1. 5 程度) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの;マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物等のラジカル捕捉剤を用いるもの;有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) 等が挙げられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁; マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、

7901頁；サイエンス（S c i e n c e）1996年、272巻、866頁；
WO 96/30421号公報；WO 97/18247号公報；WO 98/014
80号公報；WO 98/40415号公報；Sawamotoら、マクロモレキ
ュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、1721頁；
5 特開平9-208616号公報；特開平8-41117号公報等が挙げられる。

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するか
は特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に
説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうち
10 の一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を
用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を
有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連
鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271
15 306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示
されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド
等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

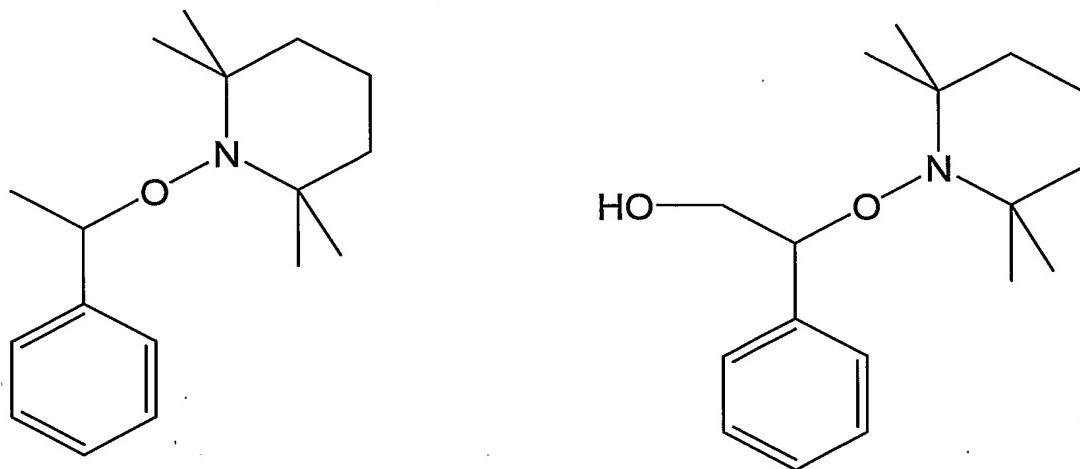
そのうち、まず、ニトロキシド化合物等のラジカルキャッピング剤を用いる方
法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（=
20 N-O・）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類として
は、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや
2, 2, 5, 5-置換-1-ピペリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキ
シアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基
25 やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適當である。具体的なニトロキシフ
リーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチ
ル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラ
エチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4

一オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソイントドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル発生剤0.1~10モルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアズビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アズ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下式のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上式で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

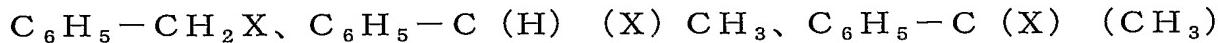
上記のニトロキシド化合物等のラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

10 原子移動ラジカル重合

次に、本発明におけるリビングラジカル重合法としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素一ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

具体的に例示するならば、



2

20 (ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、又はヨウ素)

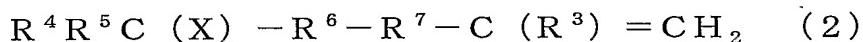
$R^1 - C(H)(X) - CO_2R^2$ 、 $R^1 - C(CH_3)(X) - CO_2R^2$ 、 $R^1 - C(H)(X) - C(O)R^2$ 、 $R^1 - C(CH_3)(X) - C(O)R^2$ 、
 (式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、
 又はアラルキル基、Xは塩素、臭素、又はヨウ素)

5 $R^1 - C_6H_4 - SO_2X$

(上記の各式において、 R^1 は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基、Xは塩素、臭素、又はヨウ素)
 等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を
 10 有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもでき
 る。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラ
 ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官
 能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、
 アミノ基、アミド基等が挙げられる。

15 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式
 (2) に示す構造を有するものが例示される。

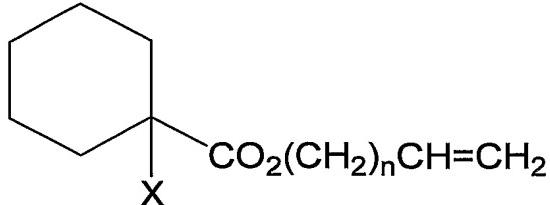


(式中、 R^3 は水素、又はメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、又は、炭素数1～20の
 1価のアルキル基、アリール基、又はアラルキル、又は他端において相互に連結
 20 したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、
 又は $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、又は炭素数1～20の2
 価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、又
 はヨウ素)

置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピ
 ル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R
 25 4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していくてもよい。

一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例と
 しては、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、
 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

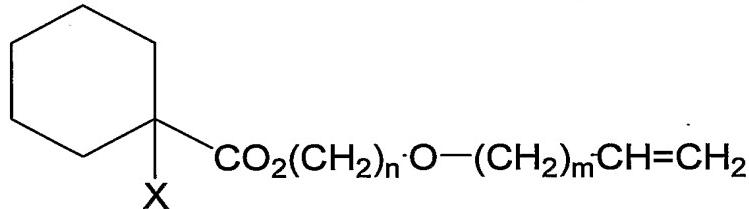


5

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

10



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数、
mは1～20の整数)

15

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

20

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数)
 $o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、
 $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$
 $CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-$
 $-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数、mは1～20の整数)

5 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数)

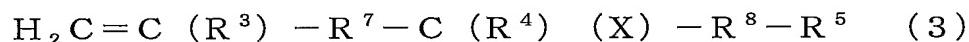
10 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-

15 -(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数、mは1～20の整数)

等が挙げられる。

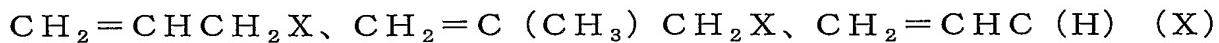
15 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、さらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、Xは上記に同じ、R⁸は、直接結合、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-(ケト基)、又は、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

20 R⁷は直接結合、又は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良いものであるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



CH_3 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{C}\text{H}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、 R^9 は炭素数1～20の
10 アルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、
 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2=\text{CH}- (\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、
 $\text{p}-\text{CH}_2=\text{CH}- (\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

15 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、nは0～20の整数)
等である。

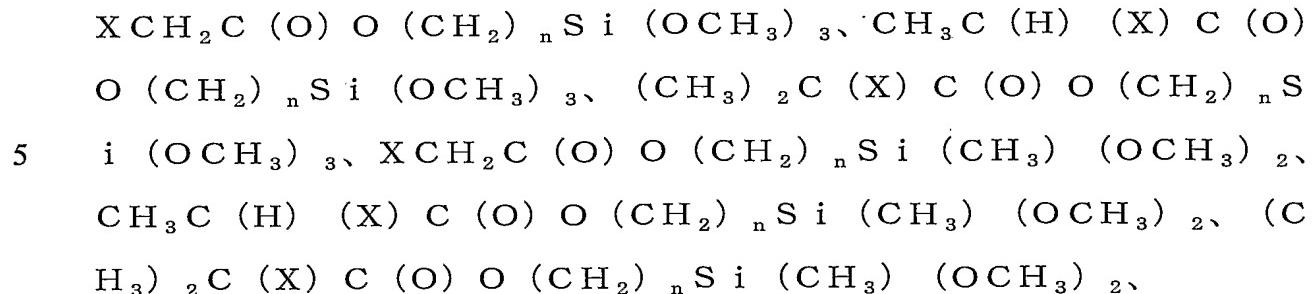
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては、特に限定されず、例
えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

$\text{R}^4\text{R}^5\text{C}(\text{X})-\text{R}^6-\text{R}^7-\text{C}(\text{H})(\text{R}^3)\text{CH}_2-[Si(\text{R}^{10})_{2-b}(\text{Y})$
20 $_b\text{O}]_1-Si(\text{R}^{11})_{3-a}(\text{Y})_a \quad (4)$

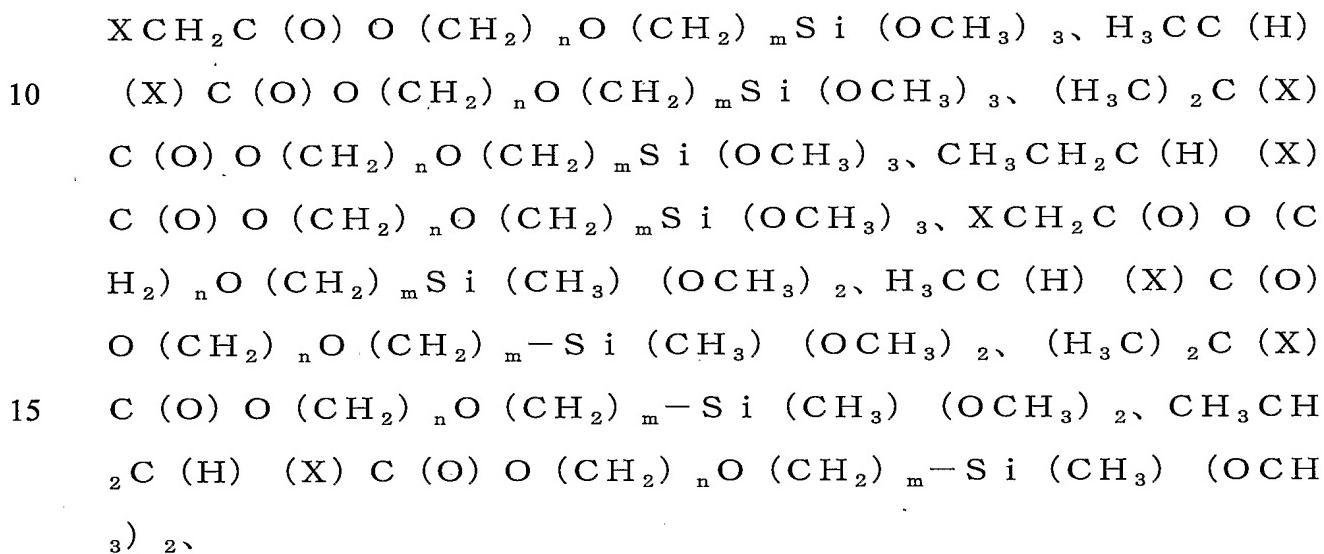
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれ
も炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20
のアラルキル基、又は $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水
素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示さ
れるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} 又は R^{11} が2個以上存在するとき、
それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基又は加水分解性
基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってい
てもよい。aは1、2又は3を、また、bは0、1又は2を示す。1は0～19

の整数である。ただし、 $a + 1 \geq b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

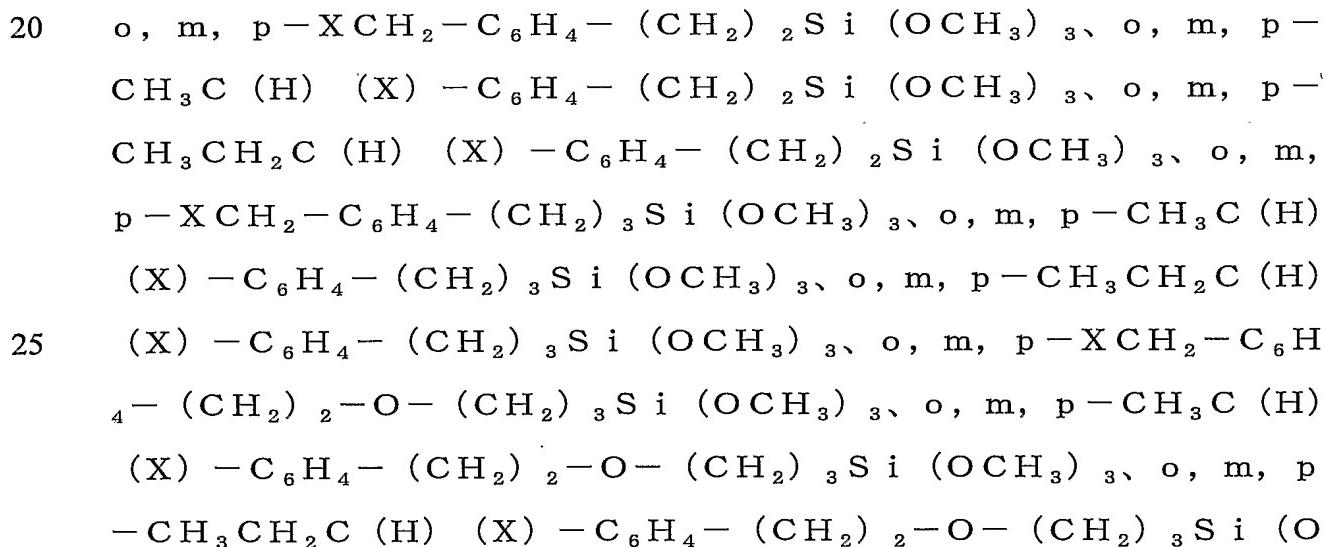
一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数)



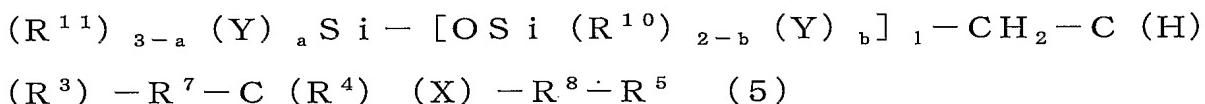
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、mは1～20の整数)



$\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2)_2-\text{O}-\text{(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $(\text{上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素})$

等が挙げられる。

10 上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



15 (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 a 、 b 、 1 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

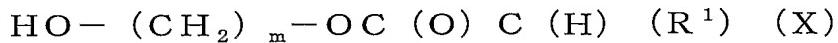
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、
 $20 (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}^9$ 、
 $25 (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、R⁹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合

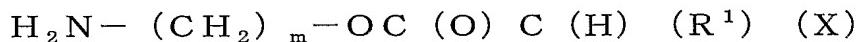
5 物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、R¹は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、mは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物とし

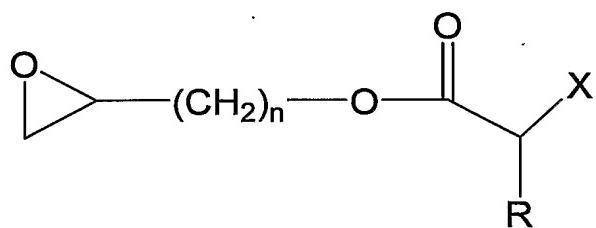
10 ては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、R¹は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、mは1～20の整数)

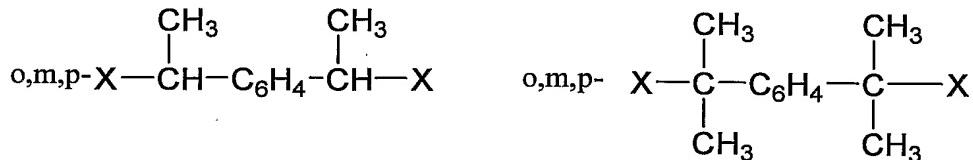
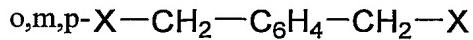
上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物と

15 しては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

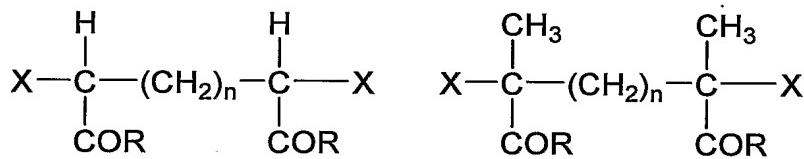
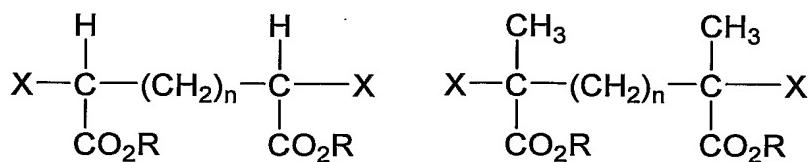


20 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、又はヨウ素、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

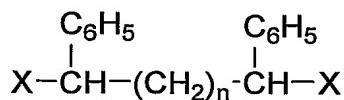
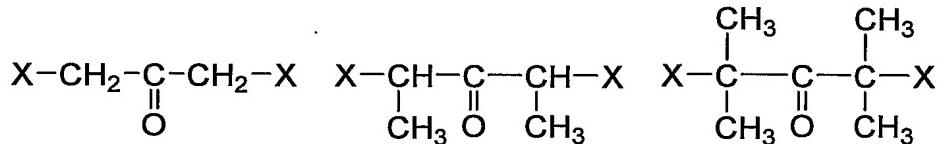
成長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、



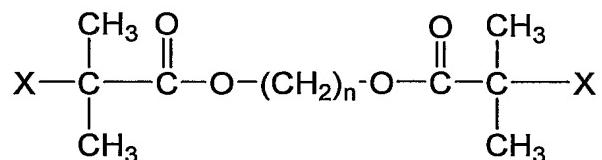
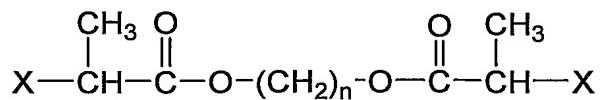
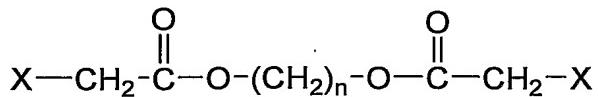
(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



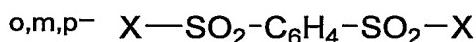
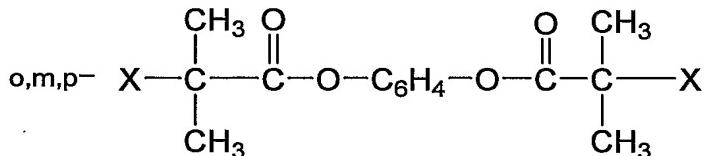
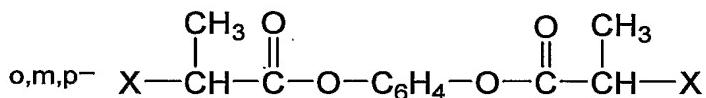
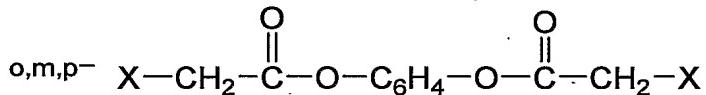
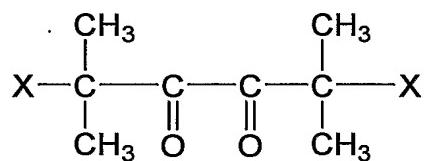
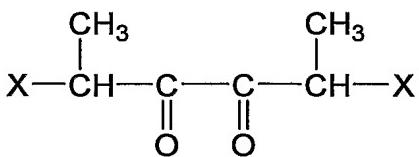
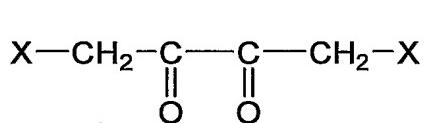
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、又は11族元素を中心金属とする遷移金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルを中心金属とする錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N", N"-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

重合は無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50℃～150℃□である。

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu (I) を触媒として用いた時のCu (II') に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

<官能基>

10 架橋性シリル基の数

ビニル系重合体(I)は、少なくとも1個の架橋性シリル基を有するものである。また、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、架橋性シリル基の数は、好ましくは1. 1個以上4. 0個以下、より好ましくは1. 2個以上3. 5個以下である。

15 架橋性シリル基の位置

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は主鎖(分子鎖)の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を主鎖末端に有するものである。

20 上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るために、上記「リビングラジカル重合法」を用いる

ことが好ましい。

以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明におけるビニル系重合体(I)の架橋性シリル基としては、一般式(1)；

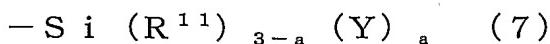


{式中、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} 又は R^{11} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基又は加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは1、2、又は3を、また、bは0、1、又は2を示す。1は0～19の整数である。ただし、 $a+1-b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

15 で表される基が挙げられる。

加水分解性基としては、例えば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等の一般に使用されている基が挙げられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルド20 で取り扱い易いという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a+\Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なっていてもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。特に、一般式(7)



(式中、 R^{11} 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が

容易であるので好ましい。

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮すると a は 2 個以上が好ましい。また、 a が 3 のもの（例えばトリメトキシ官能基）は 2 のもの（例えばジメトキシ官能基）よりも硬化性が早いが、貯蔵安定性や力学物性（伸び等）に関しては 5 2 のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2 のもの（例えばジメトキシ官能基）と 3 のもの（例えばトリメトキシ官能基）を併用してもよい。

<シリル基導入法>

以下に、本発明のビニル系重合体（I）へのシリル基導入法について説明する 10 が、これに限定されるものではない。

架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体（I）の合成方法としては、

(A) アルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法、

15 (B) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基を有する化合物のような、水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法、

(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1 分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法、

20 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、1 分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法

等が挙げられる。

(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式 (8) に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低

いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



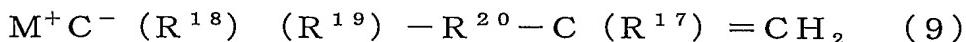
(式中、 R^{14} は水素又はメチル基を示し、 R^{15} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、又は $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、又は炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、又は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等のような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫等の有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

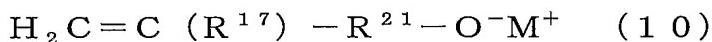


(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、又は一方が前記電子吸引基で他方が水素又は炭素数1～10のアルキル基、又はフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、又は炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、又は4級アンモニウムイオンを示す)

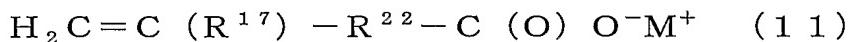
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 及び $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、又は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

等が挙げられる。

上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるが、これらに限定されるわけではない。

水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのような

アルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法、

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法、

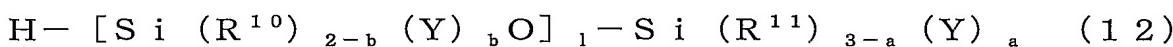
5 (A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法、

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法、等が挙げられる。

本発明では (A-a)、(A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から (A-b) の方法がさらに好ましい。

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有する有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から (A-f) の方法がさらに好ましい。

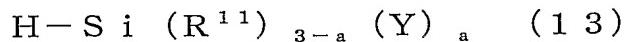
また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、20 代表的なものを示すと、一般式 (12) で示される化合物が例示される。



{式中、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は $(\text{R}')_3\text{SiO}-(\text{R}')$ は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい} で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} 又は R^{11} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基又は加水分解性基を示し、 Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は 1、2、又は 3 を、また、 b

は0, 1, 又は2を示す。1は0～19の整数である。ただし、 $a+1 \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(13)



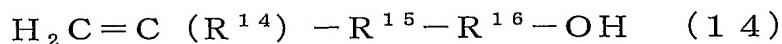
5 (式中、 R^{11} 、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体；白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl_3$, $RuCl_3$, $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2 \cdot H_2O$, $NiCl_2$, $TiCl_4$ 等が挙げられる。

15 (B)及び(A-g)～(A-j)の方法で用いる、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(14)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



20 (式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノ-

ル、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

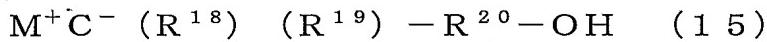
5 (B-c) 例えば特開平5-262808号公報に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912号公報、特開平8-283310号公報に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

10 (B-e) 例えば特開平6-116312号公報に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706号公報等に示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

15 (B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(15)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰は上記に同じ)

20 R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)R及び-CNの構造を有するものが特に好ましい。

(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(16)あるいは(17)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを

置換する方法。



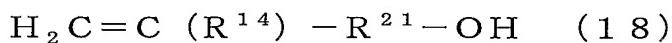
(式中、 R^{21} 及び M^+ は前記に同じ)



5 (式中、 R^{22} 及び M^+ は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基及び水酸基を有する化合物を反応させる方法。

10 このような化合物としては特に限定されないが、一般式(18)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} 及び R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(18)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易15 であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

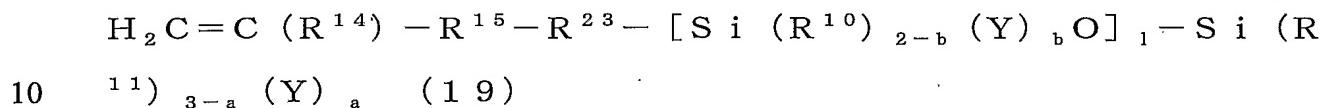
本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)20 の方法がさらに好ましい。

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に25 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し

得る基を有する化合物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

5 (C) の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えば γ -トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、 γ -メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等のような、下記一般式(19)で示すものが挙げられる。

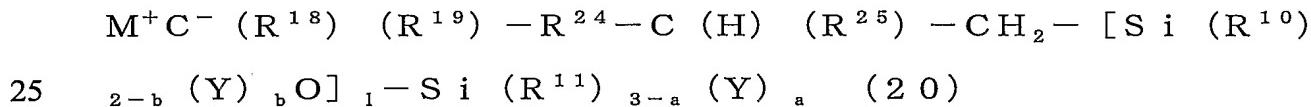


10 (式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Y 、 a 、 b 、 l は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、又は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。ただし、 $a+1-b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

15 一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

20 (E) の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式(20)で示すものが挙げられる。



25 (式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 Y 、 a 、 b 、 l 、 M^+ は前記に同じ。 R^{24} は直接結合、又は炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{25} は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10

のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を示す。ただし、 $a + 1 \geq b \geq 1$ であることを満足するものとする。)

R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)R及び-CNの構造を有するものが特に好ましい。

5 <<酸化防止剤（II）>>

酸化防止剤としては、特に限定はされないが、アデカスタブ PEP-36、アデカスタブ AO-23（以上いずれも旭電化工業製）等のチオエーテル系酸化防止剤；Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-E PQ（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等のリン系酸化防止剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示すヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。
2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコールービス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒ

ドロシンナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、
5 トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]オ-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)fosfait、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペントメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジエート等が挙げられる。

商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-635、アデカスタブAO-658、ア

デカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-15、アデカスタブ AO-18、アデカスタブ 328、アデカスタブ AO-37（以上いずれも旭電化工業製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80（以上いずれも住友化学製）等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

10 <<可塑剤（III）>>

本発明の硬化性組成物には、更に可塑剤（III）を配合しても良い。可塑剤は、後述する充填材と併用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするため、より有利となる。

可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、
15 例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸
20 メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレン、ポリ-
α-メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオ

一
5 ルの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

好ましくは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等のポリエーテル類等のポリオキシアルキレン系重合体、フタル酸エステル類である。

なかでも数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性及び該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸び等の機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持することができる。また屋外用途等に使用した場合には、可塑剤の表面層へのブリードが抑えられ埃等が付着しにくく、また硬化性組成物の表面に塗料等を塗布する場合においても、塗膜の軟化や、それによる塗膜の汚れが生じにくく、長期にわって美観を保つことができる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有さなくても構わない。

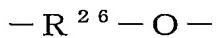
上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたっては維持できなくなることがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が低下する傾向がある。

これらの高分子可塑剤のうちで、相溶性及び耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が使用できる。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、

従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法 (U S P 4 4 1 4 3 7 0、特開昭 5 9 - 6 2 0 7 号公報、特公平 5 - 5 8 0 0 5 号公報、特開平 1 - 3 1 3 5 2 2 号公報、U S P 5 0 1 0 1 6 6) にて作製されるため、本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが、東亞合成(株) 製のARUFON UP-1000、UP-1020、UP-1110等や、ジョンソンポリマー(株) 製のJDX-P1000、JDX-P1010、JDX-P1020等が挙げられる。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

高分子可塑剤としては、コスト、耐候性、硬化物の表面の残留タックが少ない点から、ポリオキシアルキレン系重合体を使用することが好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体は、特公昭 4 5 - 3 6 3 1 9 号、特公昭 4 6 - 1 2 1 5 4 号、特公昭 4 9 - 3 2 6 7 3 号、特開昭 5 0 - 1 5 6 5 9 9 号、特開昭 5 1 - 7 3 5 6 1 号、特開昭 5 4 - 6 0 9 6 号、特開昭 5 5 - 8 2 1 2 3 号、特開昭 5 5 - 1 2 3 6 2 0 号、特開昭 5 5 - 1 2 5 1 2 1 号、特開昭 5 5 - 1 3 1 0 2 2 号、特開昭 5 5 - 1 3 5 1 3 5 号、特開昭 5 5 - 1 3 7 1 2 9 号の各公報等に記載されている。

ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖は、本質的に一般式：



(式中、 R^{26} は2価の有機基)で示される繰返し単位からなるものが好ましい。 R^{26} は、炭素数3～6の2価の炭化水素基が好ましく、更にはその大部分が炭素数3又は4の炭化水素基が特に好ましい。 R^{26} の具体例としては、 $-\text{CH}(\text{C}_\text{H}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっていてもよいし、2種以上の繰返し単位からなっていてもよいが、 R^{26} としては特に重合体を適度に低粘度化できる点や

硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ が好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。

5 高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。なお、これら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体(I)100重量部に対して5~800重量部、好ましくは10~600重量部、さらに好ましくは10~500重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現にくい傾向があり、800重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向がある。

<<架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体(IV)>>

20 本発明の硬化性組成物は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体(IV)をさらに含有させてもよい。

当該ポリオキシアルキレン系重合体(IV)は、上記可塑剤中のポリオキシアルキレン系重合体可塑剤と同様の方法で重合して得ることができる。

25 ポリオキシアルキレン系重合体(IV)の分子鎖は、本質的に一般式：
 $-\text{R}^{2,6}-\text{O}-$

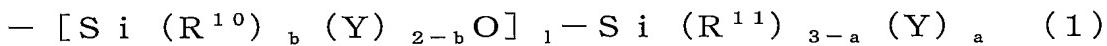
(式中、 $\text{R}^{2,6}$ は2価の有機基)で示される繰返し単位からなるものが好ましい。

$\text{R}^{2,6}$ は、炭素数3~6の2価の炭化水素基が好ましく、更にはその大部分が炭素数3又は4の炭化水素基が特に好ましい。 $\text{R}^{2,6}$ の具体例としては、 $-\text{CH}(\text{C}$

$\text{H}_3)$ — CH_2 —、— $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ — CH_2 —、— $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ — CH_2 —、— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっていてもよいし、2種以上の繰返し単位からなっていてもよいが、 $\text{R}^{2,6}$ としては特に重合体を適度に低粘度化できる点や5 硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、— $\text{CH}(\text{CH}_3)$ — CH_2 —が好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体(I V)は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、良好な作業性を得る点や硬化物の柔軟性を付与できる点10 から、— $\text{CH}(\text{CH}_3)$ — CH_2 — O —で表される繰返し単位が重合体中に50 重量%以上存在することが好ましく、更には80 重量%以上存在することが好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体におけるシロキサン結合を形成することによ15 って架橋しうる架橋性シリル基は、ビニル系重合体(I)における架橋性シリル基と同様のものが使用でき、一般式(1)；



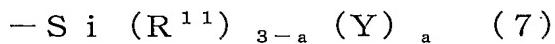
{式中、 $\text{R}^{1,0}$ 、 $\text{R}^{1,1}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は $(\text{R}')_3\text{SiO}-(\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^{1,0}$ 又20 は $\text{R}^{1,1}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基又は加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときこれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は1、2、又は3を、また、 b は0、1、又は2を示す。1は0～19の整数である。ただし、 $a+1-b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基が挙げられる。

加水分解性基としては、例えば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アル

ケニルオキシ基等の一般に使用されている基が挙げられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができます、 $(a + \Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。特に、一般式(7)



(式中、 R^{11} 、 Y 、 a は前記と同じ。) で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮すると a は2以上が好ましい。また、 a が3のもの（例えばトリメトキシ官能基）は2のもの（例えばジメトキシ官能基）よりも硬化性が早いが、貯蔵安定性や力学物性（伸び等）に関しては2のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2のもの（例えばジメトキシ官能基）と3のもの（例えばトリメトキシ官能基）を併用してもよい。

架橋性シリル基は、ポリオキシアルキレン系重合体(IV)1分子あたり平均して少なくとも1個存在するものであり、1.1～5個の範囲で存在するのがより好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(IV)1分子中に含まれる架橋性シリル基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。一方、架橋性シリル基の数が5個を越えると硬化物が硬くなり、目地への追従性が低下するため好ましくない。

架橋性シリル基は、ポリオキシアルキレン系重合体(IV)の分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。架橋性シリル基が分子鎖の末端に存在する場合は、最終的に形成される硬化物に含まれるポリオキシアルキレン系重合体(IV)成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を

示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

ポリオキシアルキレン系重合体（IV）の数平均分子量（M_n）としては特に限定されず、一般的には、500～100,000の範囲であればよいが、重合体の粘度や硬化物のゴム弾性の点から、2,000～60,000の範囲が好ましく、5,000～30,000の範囲がより好ましい。なお本発明において、ポリオキシアルキレン系重合体（IV）の数平均分子量は、ゲルパーセンションクロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算で求めた値である。また作業性や硬化物の伸びの観点から、分子量分布（M_w/M_n）は小さいものが望ましく、好ましくは1.6以下である。

架橋性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（IV）は、官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に架橋性シリル基を導入することによって得るのが好ましい。官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、ポリオキシアルキレン系重合体を製造するための通常の重合法（苛性アルカリを用いるアニオン重合法）や、この重合体を原料とした鎖延長反応方法のほか、特開昭61-197631号公報、特開昭61-215622号公報、特開昭61-215623号公報及び特開昭61-218632号公報等に例示されるポルフィリン／アルミニ錯体触媒、特公昭46-27250号公報及び特公昭59-15336号公報等に例示される複合金属シアン化錯体触媒、特開平10-273512号公報に例示されるポリフオスファゼン塩からなる触媒を用いた方法等により得ができる。実用上、複合金属シアン化錯体触媒を用いる方法が好ましい。なお、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体（IV）の分子量分布は、対応する架橋性シリル基導入前の重合体の分子量分布に依存するため、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

架橋性シリル基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

(F) 末端に水酸基等の官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合

物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させて、重合体末端に架橋性シリル基を導入する。

(G) 末端に水酸基、エポキシ基、或いはイソシアネート基等の官能基（以下、Z官能基という）を有するポリオキシアルキレン系重合体に、このZ官能基に対して反応性を示す官能基（以下、Z'官能基という）及び架橋性シリル基を有するケイ素化合物を反応させ、重合体末端に架橋性シリル基を導入する。

Z'官能基及び架橋性シリル基を有するケイ素化合物としては特に限定されず、例えば、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等の塩素原子含有シラン類；γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等のハイドロシラン類等が挙げられる。

以上の方法の中で、経済性や反応が効率的に進む点から、(F)の方法、又は、(G)の方法のうち、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体と、イソシアネート基及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体(IV)の使用量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して、0~1000重量部の範囲が好ましく、0.1~1000重量部の範囲がより好ましく、0~400重量部の範囲がさらに好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(IV)が0重量部の場合、つまり使用しない場合に

は、耐候性が大変良好であり、グレージングシーラントとしてガラス周辺の目地にも使用できる。ポリオキシアルキレン系重合体（IV）を併用した場合は、作業性が良く、硬化物の破断時の伸びが高くなり、サイディングシーラント用途に適したものとなる。

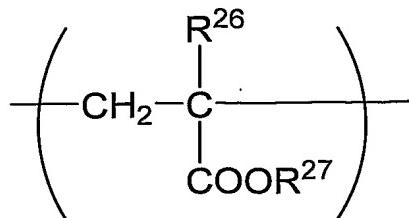
5 <<架橋性シリル基を有する重合体（V）>>

本発明の硬化性組成物にはさらに架橋性シリル基を有し、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られた重合体（V）を添加させることができる。ここで、「リビングラジカル重合以外のラジカル重合法」としては、例えば、上述した「一般的なラジカル重合法」（フリーラジカル重合等）や「制御ラジカル重合」における「連鎖移動剤法」を挙げることができる。

10 この方法で得られた重合体（V）としては、架橋性シリル基を有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（a）（以下、単に「重合体（a）」と称することがある。）が好ましい。ビニル系重合体（I）に、架橋性シリル基を有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（a）を併用すると、配合物
15 の貯蔵安定性が良好になる。

当該架橋性シリル基を有した（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（a）の分子鎖は、（III）及び（IV）成分との相溶性、透明性の観点から、実質的に（イ）炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル单量体单位及び／又はメタクリル酸アルキルエステル单量体单位と（ロ）炭素数
20 9～20のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル单量体单位及び／又はメタクリル酸アルキルエステル单量体单位とからなる重合体であることが好ましい。

重合体（a）における单量体单位である炭素数1～20のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル单量体单位及び／又はメタクリル酸アルキルエス
25 テル単位は、一般式（23）：



(式中 R^{26} は水素原子又はメチル基、 R^{27} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す) で表される。

前記一般式 (23) の R^{27} としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、5 n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を挙げることができる。なお一般式 (23) の単量体単位で表されるモノマー種は 1 種類でもよく、2 種以上用いてもよい。

アクリル酸アルキルエステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ビフェニル等を挙げができる。

また、メタクリル酸アルキルエステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 n-ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ビフェニル等を挙げができる。

重合体(a)の分子鎖は、実質的に1種又は2種以上のアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び/又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなるからなる。ここでいう実質的に上記の単量体単位からなるとは、重合体(a)中に存在するアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び/又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合が50重量%を超えることを意味し、好ましくは70重量%以上であり、重合体(a)にはアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び/又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位の他に、これらと共に重合性を有する単量体単位が含有されていてもよい。

これらと共に重合性を有する単量体単位としては、例えばアクリル酸、メタクリ10酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；ポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシエチ15レンメタクリレート等のポリオキシエチレン基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等の単量体単位等が挙げられる。

重合体(a)の単量体組成は、用途、目的により選択するのが当業者の間では一般的であるが、例えば、強度を必要とする目的、用途では、ガラス転移温度が比較的高いものが望ましく、0°C以上、より好ましくは20°C以上のガラス転移温度を有するものがよい。また、粘度、作業性等を重視する場合では逆にガラス転移温度が0°C以下と比較的低いものがよい。

重合体(a)の分子量は、特に限定するわけではないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が500～100,000のものが使用可能である。重合体(a)は硬化物の伸び特性からは数平均分子量3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

重合体(a)は、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法、例えば、制御されたビニル重合の方法等によって得ることができる。例えば、連鎖移動剤法等

によって、溶液重合法や塊重合法等を行い得ることができるが、特にこれらの方
5 法に限定されるものではない。連鎖移動剤法は、特定の官能基を有する連鎖移動
剤を用いて重合を行うことにより末端に官能基を有するケイ素含有官能基重合
体が得られる。通常、前記単量体及びラジカル開始剤や連鎖移動剤、溶剤等を加
10 えて50～150℃で重合させることにより得られる。前記ラジカル開始剤の例
としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等、連鎖移
動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラ
ウリルメルカプタン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等が挙げられる。溶
剤としては、例えばエーテル類、炭化水素類、エステル類のごとき非反応性の溶
15 剤を使用するのが好ましい。

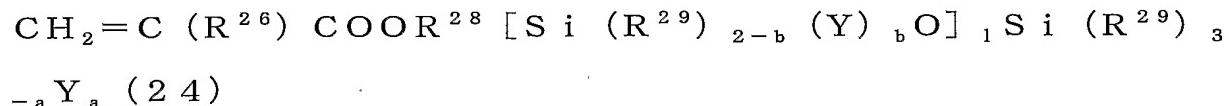
重合体(a)に架橋性シリル基を導入する方法には種々の方法があるが、例え
ば、(H)連鎖移動剤として架橋性シリル基を含有するメルカプタンの存在下、
アクリル酸アルキルエステル単量体及び/又はメタクリル酸アルキルエステル
15 単量体を重合させて分子末端に架橋性シリル基を導入する方法、(I)連鎖移動
剤としてメルカプト基と反応性官能基(シリル基以外、以下A基という)を有す
る化合物(例えばアクリル酸)の存在下、アクリル酸アルキルエステル単量体及
び/又はメタクリル酸アルキルエステル単量体を重合させ、そののち生成した重
合体を架橋性シリル基及びA基と反応しうる官能基(以下A'基という)を有す
る化合物(例えばイソシアネート基と-Si(OCH₃)₃基を有する化合物)
20 と反応させて分子末端に架橋性シリル基を導入する方法、(J)重合性不飽和結合
と架橋性シリル基を有する化合物と、アクリル酸アルキルエステル単量体及び
/又はメタクリル酸アルキルエステル単量体とを、架橋性シリル基が1分子あたり
25 1個以上導入されるように単量体の使用比率、連鎖移動剂量、ラジカル開始剤
量、重合温度等の重合条件を選定して共重合させる方法等が挙げられるが、特に
これらに限定されるものではない。

(H)記載の連鎖移動剤として使用する架橋性シリル基を含有するメルカプタ
ンとしては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピ
ルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等をあ

げることができる。

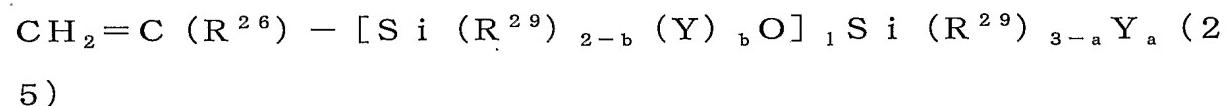
(I) 記載のA基及びA'基の例としては、種々の基の組み合わせがあるが、例えば、A基としてアミノ基、水酸基、カルボン酸基を、A'基としてイソシアネート基をあげることができる。また別の一例として、特開昭54-36395号公報や特開平01-272654号公報、特開平02-214759号公報に記載されているように、A基としてはアリル基、A'基としては水素化シリル基(H-Si)をあげることができる。この場合、VII族遷移金属の存在下で、ヒドロシリル化反応によりA基とA'基は結合しうる。

(J) 記載の重合性不飽和結合と架橋性シリル基を有する化合物としては、一般式(24)：



(式中、R²⁶は水素原子又はメチル基、R²⁸は炭素数1～6の2価のアルキレン基、R²⁹は異種又は同種の炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はトリオルガノシロキシ基から選ばれる基を示す。Y, a, b, 1は前記と同じ。)

又は一般式(25)



(式中R²⁹, R²⁶, Y, a, b, 1は前記と同じ。)

で表される単量体、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-アクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシラン等が挙げられる。

重合体(a)に含有される架橋性シリル基の数は、1分子中に少なくとも1個以上あることが必要である。充分な硬化性を得る点から、さらには1.1個以上、特には1.5個以上が好ましい。また、結合位置は重合鎖の側鎖及び／又は末端であればよい。

5 重合体(a)に含有される架橋性シリル基の種類は、ケイ素上に1～3個の反応性を有するシリル基が使用可能である。

架橋性シリル基を有しリビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られた重合体(V)の使用量は、架橋性シリル基を有し主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体(I)100重量部に対して、重合体(V)
10 が3～300重量部であるのが好ましい。

・ <<錫系硬化触媒(VI)>>

本発明における硬化性組成物には、更に錫系硬化触媒(VI)を配合しても良い。

錫系硬化触媒(VI)としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫
15 ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、
ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチ
ルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレ
ート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジ
アセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオク
20 チル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等のジアルキル
錫カルボン酸塩類；

ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタ
ル酸エステルとの混合物等のジアルキル錫オキサイド類；

ジアルキル錫オキサイド、ジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テト
25 ラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、
フェニルトリメトキシシラン等の加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化
合物との反応物；

オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価の錫化合物類；

モノブチル錫トリスオクトエート、モノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類；

ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物及び混合物等のアミン系化合物と有機錫化合物との反応物及び混合物；

5 ジブチル錫ビスマセチルアセトナート、ジオクチル錫ビスマセチルアセトナート、ジブチル錫ビスマエチルアセトナート、ジオクチル錫ビスマエチルアセトナート等のキレート化合物；

ジブチル錫ジメチラート、ジブチル錫ジエチラート、ジオクチル錫ジメチラート、ジオクチル錫ジエチラート等の錫アルコラート類等が挙げられる。

10 この中でも、ジブチル錫ビスマセチルアセトナート等のキレート化合物や錫アルコラート類は、シラノール縮合触媒としての活性が高いのでより好ましい。また、ジブチル錫ビスマセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。

15 これらの錫系硬化触媒（V I）は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

この錫系硬化触媒（V I）の配合量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～20重量部程度が好ましく、0.5～10重量部が更に好ましい。

錫系硬化触媒の配合量が0.1重量部未満であると、硬化触媒の効果が十分に発揮されないことがある。一方、錫系硬化触媒の配合量が20重量部を超えると、

20 硬化時に局部的な発熱や発泡が生じて良好な硬化物が得られ難くなったり、ポップライフが短くなったり、作業性が低下し易い傾向がある。

<<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物は、本発明の効果を失わない範囲において、各架橋性官能基に応じた硬化触媒や硬化剤を添加することができる。また、本発明の効果を失わない範囲において、目的とする物性に応じた各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

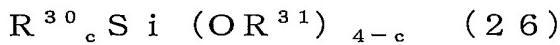
架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

- 5 このような縮合触媒としては、既に述べた錫系硬化触媒（V I）以外に、次のようなものも使用できる。テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2，4，6—トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N—メチルモルホリン、2—エチル—4—メチルイミダゾール、1，8—ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン—7（D B U）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ —アミノプロピルトリメトキシシラン、N—（ β —アミノエチル）— γ —アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。
- 10 20 25 これらの中の触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよく、錫系硬化触媒（V I）と併用しても良い。この縮合触媒の配合量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～20重量部程度が好ましく、0.5～10重量部が更に好ましい。縮合触媒の配合量が0.1重量部未満であると、縮合触媒の効

果が十分に発揮されないことがある。一方、縮合触媒の配合量が 20 重量部を超えると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じて良好な硬化物が得られ難くなったり、ポットライフが短くなって、作業性が低下し易い傾向がある。

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般

5 式 (26)



(式中、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、 R^{30} 又は R^{31} がそれぞれ 2 個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 c は 0、1、2、3 のいずれかである。) で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の、一般式 (26) 中の R^{30} が炭素数 6 ~ 20 のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

このケイ素化合物の配合量は、ビニル系重合体(I) 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部程度が好ましく、0.1 ~ 10 重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

<接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着

性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。

シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $2-(3,4\text{-エポキシシクロヘキシル})\text{エチルトリメトキシシラン}$ 、 $2-(3,4\text{-エポキシシクロヘキシル})\text{エチルトリエトキシシラン}$ 等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $N-(\beta\text{-カルボキシメチル})\text{アミノエチル}-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 等のカルボキシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシ

リル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。
5

上記シランカップリング剤の使用量は、ビニル系重合体(I)100重量部に対し、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタル等の無機被着体や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の有機被着体に用いた場合、ノンプライマー条件又はプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

シランカップリング剤以外の接着性付与剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパン等の金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

<充填材>

本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いても良い。
25 充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、白土、シリカ(ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等)、カーボンブラック等の補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭

酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄（べんがら）、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛、シラスバルーン等の充填材；石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、
5 ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

これら充填材のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイド、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。

特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー及び活性亜鉛華等から選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（B E T 吸着法による）が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で
10 予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。
15

補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、ヒュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降性シリカの1つである日本シリカ社工業のN i p s i 1等が挙げられる。特にヒュームドシリカについては、一次粒子の平均粒径 5 nm 以上 50 nm 以下のヒュームドシリカを用いると、補強効果が特に高いのでより好ましい。

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛及びシラスバルーン等から選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより

好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。

前記の表面処理剤としては、脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、及び、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸；それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩；それら脂肪酸のアルキルエステル等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤；またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホンコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。

この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチキソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には、膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石等を機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、

湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を低下させることもある。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が 1. 5 m² / g 以上 5 0 m² / g 以下が好ましく、2 m² / g 以上 5 0 m² / g 以下がより好ましく、2. 4 m² / g 以上 5 0 m² / g 以下がさらに好ましく、3 m² / g 以上 5 0 m² / g 以下が特に好ましい。比表面積が 1. 5 m² / g 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合等はこの限りではない。

また、特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が 1. 5 m² / g 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。

なお、比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5 1 0 1 に準じて行った空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器 S S - 1 0 0 型を用いるのが好ましい。

上記充填材は、目的や必要に応じて単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体（I）1 0 0 重量部に対して、充填材を 5 ~ 5 0 0 0 重量部の範囲で使用するのが好ましく、1 0 ~ 2 5 0 0 重量部の範囲で使用するのがより好ましく、1 5 ~ 1 5 0 0 重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が 5 重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、5 0 0 0 重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。

<微小中空粒子>

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

このような微小中空粒子(以下バルーンという)は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」(CMC)に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500μm以下、更に好ましくは200μm以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が1.0g/cm³以下である微小中空体を用いることが好ましく、更には0.5g/cm³以下である微小中空体を用いることが好ましい。

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。

これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASSMODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U.S.A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性バルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、ステレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを

配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

これらの有機系バルーンの具体例として、フェノールバルーンとしてユニオン
カーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、
エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHE

5 RES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERE
RES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、AKZO NOBEL製のエクスパンセル、
松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてAR
CO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLY
10 STYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLY
LYSTYRENE BEADS、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンには日
本合成ゴム製のSX863 (P) が、市販されている。

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さ
らに、これらバルーンの表面を、脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リ
15 グニン、シランカッププリング剤、チタンカッププリング剤、アルミカッププリング剤、
ポリプロピレングリコール等で、分散性及び配合物の作業性を改良するために処
理したものも使用することができる。これらのバルーンは、配合物を硬化させた
場合の物性のうち、柔軟性及び伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコスト
ダウントするために使用される。

20 バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体(I)100重量部
に対して、好ましくは0.1~50重量部、更に好ましくは0.1~30重量部
の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく、5
0重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低
下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3~50
25 重量部、更に好ましくは5~30重量部が好ましい。

<物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整す
る物性調整剤を添加しても良い。

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したたりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

物性調整剤は、特に限定されないがビニル系重合体(I)100重量部に対して、好ましくは0.1～80重量部、更に好ましくは0.1～50重量部の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく、80重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。

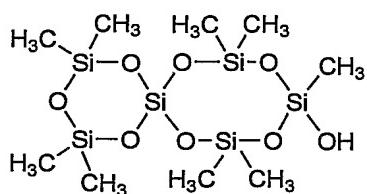
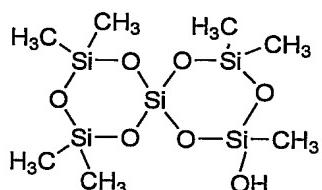
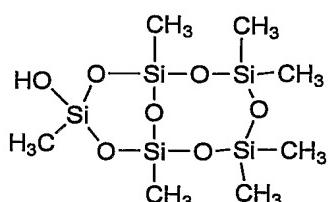
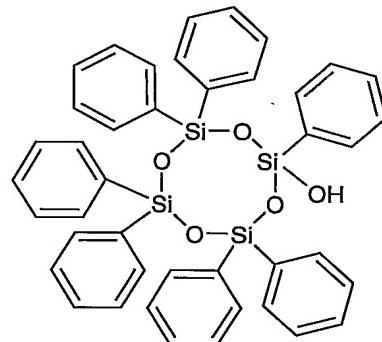
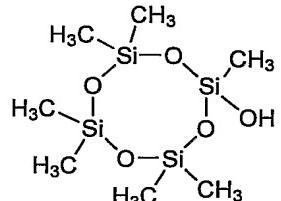
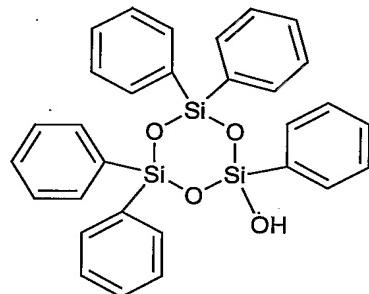
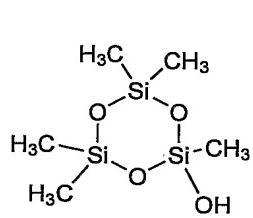
20 <シラノール含有化合物>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じてモジュラス調整剤として、シラノール含有化合物を添加しても良い。

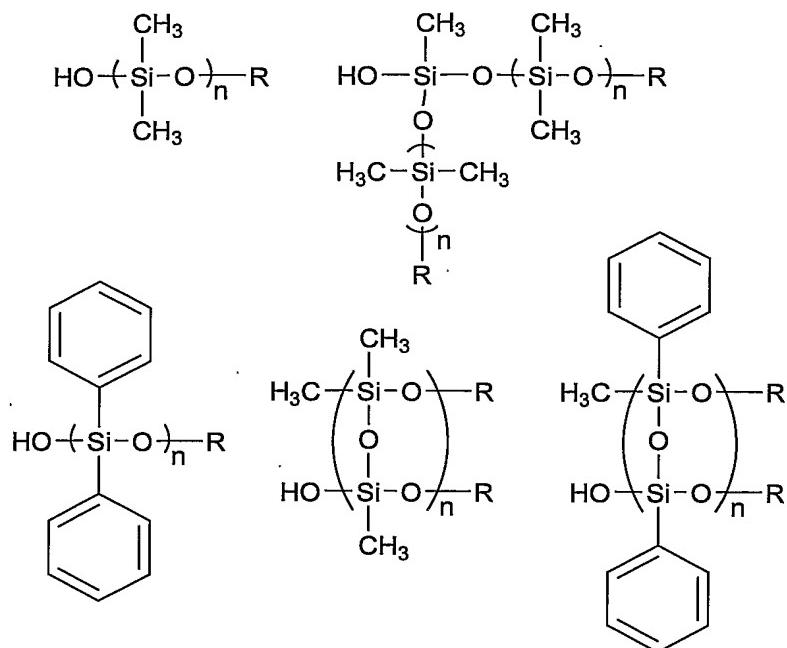
当該シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(n-\text{Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{sec}-\text{Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t-\text{Bu})_3\text{SiOH}$ 、 $(t-\text{Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_1)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ （ただし、上記式中 C_6H_5 はフェニル基を、 C_{10}H_7 はナフチル基を示す。）等のような $(R'')_3\text{SiOH}$ （ただし式中、 R'' は同一又は異種の置換又は非置換のアルキル基又はアリール基）で表すことができる化合物、

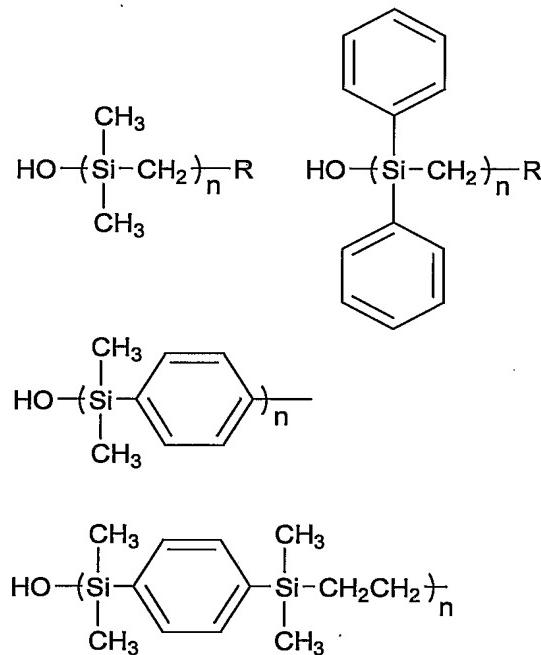


のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、



(式中、RはR^{3,2}と同様であり、nは正数を示す。)

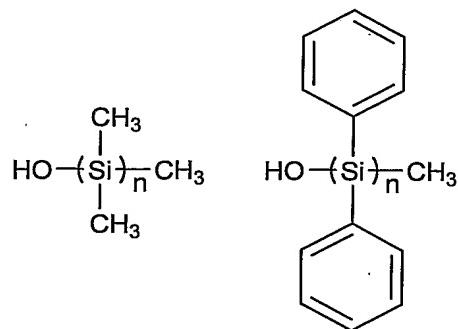
等のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物、



5 (式中、RはR^{3,2}と同様であり、nは正数を示す。)

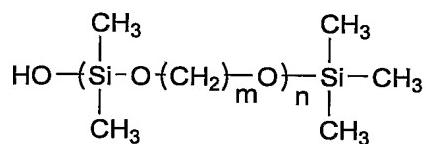
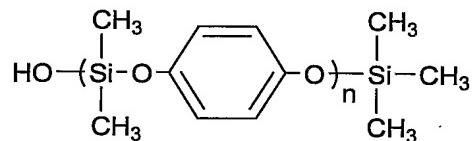
等のような主鎖が珪素、炭素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化

合物、



(式中、nは正数を示す。)

等のようなポリシラン主鎖末端にシラノール基が結合した化合物、



(式中、mは正数を示し、nは正数を示す。)

5 等のような主鎖が珪素、炭素、酸素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物等が例示できる。このうち下記一般式(27)で表される化合物が好ましい。



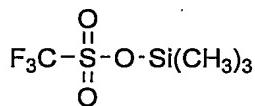
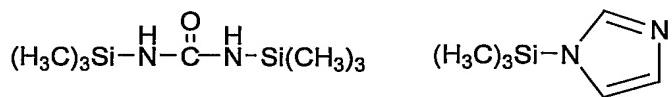
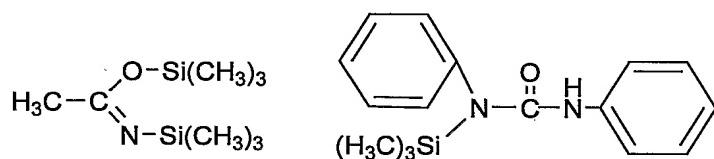
(式中、R³²は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数のR³²は同一であってもよく又は異なっていてもよい。)

R³²は、メチル基、エチル基、ビニル基、t-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらに易入手性、効果の点からメチル基が好ましい。

上記分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

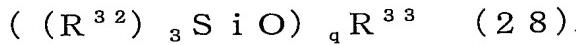
また、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、水分と反応して生成する分子内に1個のシラノール基を有する化合物（加水分解生成物）が、上記一般式（27）で表される化合物が好ましい。例えば、特に限定されるわけではないが、後述するような一般式（28）で表される化合物以外に下記の化合物を挙げることができる。

N, O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、N-（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-（t-ブチルジメチルシリル）N-メチルトリフルオロアセトアミド、
 10 (N, N-ジメチルアミノ) トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ) トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-（トリメチルシリル）イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールの
 15 トリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス（トリメチルシリル）化物、トリメチロールプロパンのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトールのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトールのテトラ（トリメチルシリル）化物、(CH₃)₃S
 i NH S i (CH₃)₃、(CH₃)₃S i N S i (CH₃)₂、



等が好適に使用できるが、加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(C_3H_3)_3SiNHSi(C_3H_3)_3$ が特に好ましい。

さらには、水分と反応することにより分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式
5 (28) で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{32} は上述したものと同様である。 q は正数を、 R^{33} は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての活性水素を除いた基を示す。)

10 R^{32} は、メチル基、エチル基、ビニル基、 *t*-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

$(R^{32})_3Si$ 基は、3 個の R^{32} が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、 q は 1 ~ 5 が好ましい。

上記 R^{33} の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、 *n*-ブタノール、 *i*-ブタノール、 *t*-ブタノール、 *n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類；尿素、N, N'-ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、2, 4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

上記一般式(28)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等に、トリメチルシリルクロリドやジメチル(t-ブチル)シリルクロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる(R^{32})₃Si基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、 R^{32} は上述したものと同様である。)。

上記一般式(28)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(t-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、一般式((R^{34})₃SiO(R^{35} O)₅)_tDで表すことができるような化合物、 $CH_3O(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_7Si(CH_3)_3$

(式中、 R^{34} は同一又は異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基又は水

素原子、 $R^{3,5}$ は炭素数1～8の2価の炭化水素基、s、tは正の整数で、tは1～6、s×tは5以上、Dは1～6価の有機基)

等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

5 水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素化合物が水酸基であるフェノール類及びアルコール類が更に好ましい。

10 上記の化合物の中では、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が好ましい。

この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のようにビニル系重合体(I)の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

25 シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含有化合物は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下する傾向がある。

また、シラノール含有化合物をビニル系重合体（I）に添加する時期は特に限定されず、ビニル系重合体（I）の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

<チキソ性付与剤（垂れ防止剤）>

5 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチキソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

チキソ性付与剤（垂れ防止剤）としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられる。これらチ
10 キソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

チキソ性付与剤は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.2～25重量部添加できる。添加量が0.1重量部未満ではチキソ付与効果が十分発現せず、また50重量部を越えて用いると配合物の粘度が高くなり、さらに配合物の貯蔵安定性が低下する傾向がある。

15 <光安定剤について>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、光安定剤を用いても良い。これらは各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

20 光安定剤としては、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等のベンゾトリアゾール系化合物、チヌビン1577等のトリアジン系化合物、CHIMASSORB81等のベンゾフェノン系化合物、チヌビン120（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等のベンゾエート系化合物等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系化合物等が例示できる。

なかでも、ヒンダードアミン系化合物がより好ましい。ヒンダードアミン系化合物としては、具体的には以下のものが例示できるが、これらに限定されるもの

ではない。

コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロー-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリディニル)エステル等が挙げられる。

商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSOR B944LD、CHIMASSORB119FL (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-62、アデカスタブ LA-67、アデカスタブ LA-63、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87 (以上いずれも旭電化工業製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440 (以上いずれも三共製) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

酸化防止剤と光安定剤とは併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、耐熱性や耐候性等が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75 (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) 等を使用しても良い。

なお、耐候性向上のために、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物(HALS)を組み合わせることがあるが、この組み合わせはより効果を発揮するこがあるため、特に限定はされないが併用しても良く、併用することが好ましいことがある。

光安定剤は、特には限定されないが、高分子量のものを用いることにより、本

発明の耐熱性の改善効果を更に長期に亘って発現するためより好ましい。

光安定剤の使用量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐熱性改善の効果が少なく、20重量部を超えると効果に大差がなく経済的に不利である。

5 <光硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化等の物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてるにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置（窓付近）に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機单量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂等が挙げられる。

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレート等を反応させる

ことにより得られる分子鎖中にウレタン結合及び(メタ)アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

5 ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を10 加えて使用することができる。

上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

15 光硬化性物質は、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.01～30重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また30重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物等の増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

<空気酸化硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良い。

空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。当該空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、25 より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空气中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾

性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；1，2-ポリブタジエン、1，4-ポリブタジエン、C₅～C₈ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物等）等が具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプロレン、イソブレン、1，3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共に重合性を有するアクリロニトリル、スチレン等の単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物等）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

空気酸化硬化性物質は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して0.01～30重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また30重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

<その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて、上記以外の各種添加剤を添加してもよい。

このような添加物としては、例えば、難燃剤、硬化性調整剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等が挙げられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

このような添加物の具体例は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各公報等に記載されている。

<硬化性組成物の作製>

5 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となる等、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

15 <透明材料用硬化性組成物>

本発明の透明材料用硬化性組成物は、被着体が透明材料である場合に特に有効に用いることができる。ここでいう透明材料は光を通すものであればよく、透き通っているものだけでなく、透明の程度が少なくなった半透明のものや、材料表面に細かい凸凹を付けたり、フッ化水素酸で腐食させた不透明ではあるが光を通過するものなども含まれる。また、ガラス板の裏面にアマルガムを塗布して製造される鏡のように、透明材料が構造の一部を形成するような材料（基材）も含まれるものとする。透明材料としては、特に限定されないが、例えば、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどのポリ（メタ）アクリレート類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂等の建築材料等が挙げられる。この中でも、ガラスが特に好ましい。

透明材料は、その表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が設けられてなるものであってもよい。ここで防汚作用とは、光触媒作用による有機物の分解作用や親水性に基づく雨水による汚染物質除去作用などが挙げられる。

光触媒作用による防汚作用を有する層（以下、光触媒層ともいう）は、光触媒作用を有する材料を含むものであれば、特に限定されない。

光触媒作用を有する材料としては、光触媒、シリケートコート等が挙げられる。

光触媒としては、特に限定されないが、例えば TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 ZnO 、

5 CdS 、 SnO_2 等が挙げられ、好ましくは TiO_2 である。

また、当該光触媒層は、上記光触媒作用を有する材料以外に、さらに親水性材料を含むことができる。

親水性材料としては、例えばシリカ等が挙げられる。

このような光触媒層としては、 TiO_2 とシリカの両方を含む層等が好ましく挙げられる。より具体的にいえば、光触媒活性を有するアナターゼ型の酸化チタンを含む組成物を材料表面にコートすることで、材料に太陽光が照射された際に、材料表面に有機物分解能と超親水性能を発現するものが挙げられる。当該透明材料は、有機物分解能によって、材料表面に付着した有機汚染物質を分解すると共に、超親水性作用により表面の有機系および無機系の汚染性物質を洗い流す効果15 を有することができる。

光触媒層は、通常、上記光触媒作用を有する材料の微粒子を用いて形成される。

微粒子の粒径としては、 $0.005\sim1\mu m$ が好ましく、 $0.01\sim0.3\mu m$ が特に好ましい。

光触媒層の厚さは、 $0.01\sim10\mu m$ が好ましい。

20 透明材料上へ光触媒層を形成するには、溶液、分散液の浸漬、スパッタ、溶射、スプレー等の方法を用いることができる。

表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が設けられてなる透明材料の具体例を挙げると、該性能を有するガラス材料としてBIO CLEAN (Saint-Gobain社製)、Active glass (Pilkington社製)、SunClean (PPG社製)、ハイドロテクト (TOTO社製)、クリアテクト (日本板ガラス社製) 等が上市されるに至っているが、これらに限定されない。

<<用途>>

本発明の硬化性組成物は、特に限定されないが、接着剤、シーリング材、液状ガスケットなどに好適に使用できる。なかでも、本発明の硬化性組成物は、透明材料である基材などの対象とする接着剤やシーリング材や液状ガスケットとして最適である。本発明の透明材料としては、特に限定されないが、例えば、建築材料、土木用材料、輸送機用材料、自動車用材料などの各種分野に適用されるものが挙げられる。

より具体的には、本発明の硬化性組成物は、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、
10 粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、人工大理石、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車や船舶、家電等に使用される防振・制振・防音・免震材料、自動車部品、輸送機部品、航空機部品、電機部品、各種機械部品、トンネル、高速道路、貯水池などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

実施例

以下に、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

20 下記実施例及び比較例中の「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

下記実施例中、「数平均分子量」及び「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー（G P C）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、G P Cカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex G P C K-804；昭和電工
25 （株）製）、G P C溶媒としてクロロホルムを用いた。

また、実施例及び比較例で得られた硬化性組成物について、下記方法により各種物性を測定・評価した。

〔23°Cで皮が張るまでの時間〕

組成物を厚さ約3mmに調整し、表面に皮の張る時間を測定した。表面に皮の張る時間については経時で組成物の表面をスパチュラで触り、組成物がスパチュラに付着しなくなるまでの時間を測定した。(温度23°C、相対湿度50%)

5 〔粘度測定〕

JIS K 7117に準拠したBS形粘度計で、No. 7のローターを使用し、2 rpm、10 rpmでの粘度を測定した(23°C)。

〔ダンベル物性〕

JIS K 6251に準拠した方法で、ダンベル状3号形を作成し、200m 10 m/m in の引張り速度でダンベルが破断するまで引張り、標線間(2cm)の伸びが100%の時の強度と、破断時の強度と伸びを測定した。

〔ガラス耐候接着性〕

表面に光触媒(TiO₂系化合物)をコートした自浄性ガラス(サイズ；縦、横50mm×厚さ4mm、商品名；Bio Clean、Saint-Gobain社製)上に、長さ40mm×幅6mm×高さ10mmのビード状の硬化性組成物を4本打設し、23□×28日の養生を行った後、スガ試験機(株)製キセノンウェザーメーターを用いて、促進耐候性試験を、照射エネルギー180W/m²(300～400nm)、ブラックパネル温度63°C、水噴霧時間120分中18分の条件で行った。

20 具体的には、所定時間(1000時間)毎に、ビードサンプルの端に剃刀で5～10mm程度の切れ込みを入れ、切れ込みの端を起点に90°でビードを人の手で引っ張り(温度23°C、湿度55%)、接着性を測定し、以下の接着性基準により評価した。

評価は、全ての面積で凝集破壊であった場合をCF、薄層を残して凝集破壊している場合をTCF(CFよりは劣るが、実用上接着性には問題がないレベル)、被着体との界面で全面剥離し、実用上問題があるレベルをAF、被着体の界面からある比率(面積比率)で剥離しており、実用上問題のないレベルである場合をA(界面破壊の面積比率)(例えば、界面破壊50%の場合、A50)と示した。

凝集破壊の比率が多いほど耐候性接着性に優れることを示す。つまり、C F は接着性に極めて優れ、T C F は、C F よりは接着性が低いが、実用上は問題がないレベルである。また、A 及び A F は、接着性が低く実用上問題があるレベルである。

5 (合成例 1)

2 L フラスコに臭化第一銅 8. 39 g (58. 5 mmol) 、アセトニトリル 112 mL を仕込み、窒素気流下 70 °C で 30 分間加熱攪拌した。これに 2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル 17. 6 g (48. 8 mmol) 、アクリル酸ブチル 224 mL (1. 56 mol) を加え、さらに 70 °C で 45 分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す） 0. 41 mL (1. 95 mmol) を加えて反応を開始した。引き続き 70 °C で加熱攪拌を続け、反応開始後 80 分から断続的にアクリル酸ブチル 895 mL (6. 24 mol) を 160 分かけて滴下した。またこの間にトリアミン 1. 84 mL (8. 81 mmol) を追加した。反応開始から 375 分後に 1, 7-オクタジエン 288 mL (1. 95 mol) 、トリアミン 4. 1 mL (19. 5 mmol) 添加し、引き続き 70 °C で加熱攪拌を続け、反応開始から 615 分後に加熱を停止した。反応溶液をトルエンで希釀してろ過し、ろ液を減圧加熱することにより、重合体 [1] を得た。得られた重合体 [1] の数平均分子量は 24000 、分子量分布 1. 3 であり、また ¹H-NMR 分析より求めた重合体 1 分子あたりのアルケニル基の個数は 2. 6 個であった。

窒素雰囲気下、2 L フラスコに、上記重合体 [1] 、酢酸カリウム 11. 9 g (0. 121 mol) 、DMAc (N, N-ジメチル酢酸アミド) 900 mL を仕込み、100 °C で 11 時間加熱攪拌した。反応溶液を減圧加熱して DMAc を除去し、トルエンを加えてろ過した。ろ液に吸着剤 (200 g、協和化学製、キヨーワード 700 PEL) を加えて窒素気流下 100 °C で 3 時間加熱攪拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体 [2] を得た。

1 L 耐圧反応容器に、重合体 [2] (648 g) 、ジメトキシメチルヒドロシ

ラン (25. 5 mL、0. 207 mol)、オルトギ酸メチル (7. 54 mL、0. 0689 mol)、及び0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 3×10^{-3} 当量とした。混合物を100°Cで2時間加熱攪拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体(ポリマーA)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により30000、分子量分布は1.8であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

10 (合成例2)

臭化第一銅3.40 g (23.7 mmol)、アセトニトリル47 mL、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル7.80 g (21.7 mmol)、アクリル酸ブチル33.6 mL (2.34 mol)、アクリル酸メチル59 mL (0.63 mol)、アクリル酸ステアリル77 mL (0.19 mol)、トリアミン2.475 mL (11.86 mmol)、アセトニトリル141 mL、1,7-オクタジエン58 mL (0.40 mol)を用いた以外は合成例1と同様にして、アルケニル基末端ビニル系共重合体[3]を得た。

この共重合体[3] (260 g)と、ジメトキシメチルヒドロシラン(8.46 mL、68.6 mmol)、オルトギ酸ジメチル(2.50 mL、22.9 mol)、及び白金触媒を用いて、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル/アクリル酸ステアリル)共重合体(ポリマーB)を得た。得られた共重合体の数平均分子量は23000、分子量分布は1.3であった。共重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、約1.7個であった。

25 (合成例3)

数平均分子量2,000のポリオキシプロピレンジオールをオキシアルキレン重合体のイニシエータとし、複合金属シアン化物錯体触媒存在下、プロピレンオキシド(以下、PO)を反応させて、ポリオキシアルキレンジオールを得た。こ

れをナトリウムメトキシドと反応させた後、アリルクロライドと反応させ、アリルエーテル基を分子末端に導入した平均分子量約 1 9 0 0 0 のポリオキシプロピレンを得た。得られたポリオキシプロピレン 8 0 0 g を攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシランと塩化白金酸触媒（塩化白金酸六水和物） $1 \times 5 \times 10^{-4}$ [eq / ビニル基] を加え、90°Cで2時間反応させ、架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン重合体（ポリマーC）を得た。水酸基価とヨウ素価を測定し、求めた末端官能化率は約 7 7 % であった。

（合成例 4）

窒素雰囲気下、110°Cに加熱したトルエン 5 0 g 中に、アクリル酸ブチル 6 10 g、メタクリル酸メチル 1 0 g、メタクリル酸ステアリル 2 0 g、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 2 g、和光純薬製 V-59 (2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)) 0.5 g、トルエン 2 0 g を溶かした溶液を4時間かけて滴下することにより、数平均分子量が約 1 8, 0 0 0 の共重合体（ポリマーD）のトルエン溶液を得た。なお、ポリマーDは、架橋性シリル基を有し、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られたものである。

（実施例 1）

合成例 1 で得られたポリマー A 1 0 0 重量部に対して、酸化防止剤としてエチレンビス（オキシエチレン）ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]（チバスペシャリティケミカルズ（株）製、商品名；IRGANOX 245）3 重量部、可塑剤としてジイソデシルフタレート（新日本理化（株）製、商品名；サンソサイザード IDP）6 0 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：白艶華CCR）1 5 0 重量部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名；ナノックス 25 25 A) 2 0 重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：タイペーク R-8 2 0) 1 0 重量部、ビスマミド系チキソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：ディスペロン 6500) 2 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌビン 213) 1 重量部、ヒン

ダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：サノールLS765）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、3本ペイントロールに3回通して分散させた。この後、120℃で2時間減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（日本ユニカ（株）製、商品名：A-171）2重量部、接着性付与剤としてN-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ（株）製、商品名：A-1120）2重量部、硬化触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート（日東化成（株）製、商品名：ネオスタンU-220）2重量部を加えて混練し、実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

得られた1液型硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表1に示す。

（実施例2）

実施例1における酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系化合物の代わりに、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tertブチルヒドロキシフェニル)プロピオネート]（チバスペシャリティケミカルズ（株）製、商品名：IRGANOX1010）を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表1に示す。

（実施例3）

実施例1におけるポリマーA100重量部の代わりに、ポリマーBを70重量部及びポリマーCを30重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表1に示す。

（実施例4）

実施例1におけるポリマーA100重量部の代わりに、ポリマーBを37.5重量部、ポリマーCを50重量部及びポリマーDを12.5重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表1に示す。

(実施例 5)

実施例 1 における IRGANOX 245 を 1 重量部にし、さらに IRGANOX 1010 を 1 重量部配合した以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

5 得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 1 に示す。

(実施例 6)

実施例 1 における IRGANOX 245 の代わりに、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバスペシャリティケミカルズ(株) 製、商品名: IRGANOX 1035) 3 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 1 に示す。

(実施例 7)

実施例 1 におけるポリマー A の代わりにポリマー B 100 重量部を用い、可塑剤としてジイソデシルフタレート (DIDP) 60 重量部の代わりに、数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコール (PPG 3000) (三井武田(株) 製、商品名: アクトコール P-23) 80 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 1 に示す。

(実施例 8)

20 実施例 2 におけるポリマー A 100 重量部の代わりに、ポリマー B を 50 重量部及びポリマー C を 50 重量部用い、可塑剤として DIDP 60 重量部の代わりに、 PPG 3000 を 80 重量部用いた以外は、実施例 2 と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 1 に示す。

25 (比較例 1)

酸化防止剤を配合しない以外は、実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 2 に示す。

(比較例 2)

酸化防止剤を配合しない以外は、実施例 8 と同様にして硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物について各種物性を測定・評価した結果を表 2 に示す。

(実施例 9)

合成例 1 で得られたポリマー A 100 重量部に対して、IRGANOX 245
5 3 重量部、可塑剤としてジイソウンデシルフタレート（エクソン・モービル・
ケミカルズ社製、商品名 D I U P）65 重量部、重質炭酸カルシウム（IMER
YS 社製、商品名；IMER SEAL 50）30 重量部、膠漆炭酸カルシウム（
SOLVAY 社製、商品名：WINN OF IL SPM）150 重量部、二酸化
チタン（Kerr-McGee 社製、商品名；RFK 2）10 重量部、アマイド
10 ワックス系チキソ性付与剤（CRAY VALLEY PRODUCTS 社製、商
品名：Crayval 11ac SLX）4 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤
（三共（株）製、商品名：サノール LS 770）1 重量部、紫外線吸収剤（チバ
・スペシャルティー・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌビン 327）1 重量部
を計量し、充分混合した後、3 本ペイントロールに 3 回通して分散させた。その
15 後、80℃で 2 時間減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、脱水剤としてビニル
トリメトキシシラン（日本ユニカ（株）製、商品名：A171）を 3 重量部、
接着性付与剤として N—β—（アミノエチル）—γ—アミノプロピルトリメトキシ
シラン（日本ユニカ（株）製、商品名；A1120）2 重量部を添加し、硬化
触媒ジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成（株）製、商品名：ネオスター
20 ヌ U 220）2 重量部を添加して脱泡しながら攪拌混合し、実質的に水分の存在
しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1 液硬化性組成物を得た。得
られた 1 液硬化性組成物について、実施例 1 と同様にしてガラス耐候接着性等の
物性評価を行った。また、得られた 1 液硬化性組成物について、ISO 1160
0 評価も行った。ISO 11600 評価は下記のとおりに行った。これらの評価
25 結果を表 4 に示す。

[ISO 11600 評価項目および評価条件]

評価サンプルとしては、厚さ 4 mm、12 mm × 12 mm × 75 mm のガラス基
材を 2 枚を用いて、シーラントが 12 × 12 × 50 mm の H 型を作成し、23℃ ×

28日+（70°C×3日+23°C没水×1日+70°C×2日+23°C×1日）3サイクルで養生を実施し、評価に供した。各評価項目毎の評価条件および目標値を以下に示す。

①復元性；23°CでH型サンプルをシーラントの12mm幅に対して100%伸張（12mm伸張）させ、24時間放置した。伸張を開放して1時間後の復元性を測定した。ISO 7389の評価条件に準拠し、60%以上を合格とした。

②モジュラス測定；-20°C、23°CでH型を100%伸張させた時のモジュラスを測定する。各温度でのモジュラスによって、以下の範疇に分類される。

（モジュラスによる分類）

10 * 25 LM；-20°CでのM100（100%モジュラス）≤0.6 MPa
かつ23°CでのM100≤0.4 MPa

* 25 HM；-20°CでのM100（100%モジュラス）≥0.6 MPa
かつ23°CでのM100≥0.4 MPa

評価条件は、ISO 8339に準拠した。

15 ③定伸張下での引張り保持性；23°CでH型を100%伸張させ、24時間保持後のシーラントの破壊の有無を確認した（目標値；破壊のないこと。）。

評価条件は、ISO 8340に準拠した。）

④各温度での接着耐久性；H型を用いて-20°Cで25%伸張+70°Cで25%圧縮+ -20°Cで25%伸張+70°Cで25%圧縮試験後、圧縮開放して23□で24時間放置した。この試験を2サイクル実施した。

評価条件は、ISO 9047に準拠した。

⑤耐候性試験後の接着性；アトラス社のキセノンウェザーメーターを使用し、照射エネルギー60W/m²、ブラックパネル温度=63°C、水スプレー条件120試験時間中18分で、照射光をシーラントの逆面より500時間照射した。照射終了後、23°Cで100%伸張し、24時間放置後、シーラントの状態を観察した（目標値；破壊がないこと）。

評価条件は、ISO 11431に準拠した。

⑥耐水試験後、伸張を保持した時の接着性；23°Cで4日間没水試験を実施し、

その後、23℃で100%伸張し24時間放置した後のシーラントの状態を観察した

(目標値；破壊がないこと)。

評価条件は、ISO 10590に準拠した。

5 ⑦ スリップ／スランプ：23℃でU字型アルミプロファイル（20×10×15
0 mm）の内側の底にポリエチシートを置いて、シーラントを詰め、70℃、
50℃、5℃で垂直に置き24時間後に観察した（目標値；各温度でずれが
3 mm以下）。

評価条件は、ISO 7390に準拠した。

10 (実施例10)

実施例9のポリマーA 100重量部の代わりに、ポリマーA 70重量部とポリ
マーC 30重量部、重質炭酸カルシウム90重量部、膠漆炭酸カルシウムを90
重量部、アマイドワックス系チキソ性付与剤を8重量部使用した以外は、実施例
9と同様の方法で1液硬化性組成物を作製した。得られた1液硬化性組成物を実
15 施例1と同様にしてガラス耐候接着性等の物性評価を行った。また、実施例9と
同様にして、得られた1液硬化性組成物についてISO 11600評価も行った。
これらの評価結果を表4に示す。炭酸カルシウム、酸化チタン、可塑剤、アマイ
ドワックス系チキソ性付与剤種を変更した場合でも、実施例9、10は、実施例
1～8と同様に優れた耐候接着性を示すことが分かる。また、欧州グレーディング
20 用の認証であるISO 11600にも合格することも確認できた。

(比較例3)

実施例9のIRGANOX 245 3重量部を使用しない以外は、実施例9と
同様の方法で1液硬化性組成物を作製した。

実施例9と同様にして、得られた1液硬化性組成物について各種物性を評価し
25 た。その結果を表4に示す。

(比較例4)

実施例10のIRGANOX 245 3重量部を使用しない以外は、実施例1
0と同様の方法で1液硬化性組成物を作製した。

実施例 9 と同様にして、得られた 1 液硬化性組成物について各種物性を評価した。その結果を表 4 に示す。

比較例 3、4 はキセノンウェザーメーターによる耐候性試験後の自浄性ガラスに対する接着性が不十分である他、ISO 11600 には、耐候性試験後(キセノン 500 時間後)の接着性試験で不合格となった。

10

15

20

25

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合処方	架橋シリル基含有リビングラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体ポリマーA	100	100			100	100		
	架橋シリル基含有リビングラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体ポリマーB			70	37.5			100	50
	IRGANOX 245	3		3	3	1		3	
	IRGANOX 1010		3			1			3
	IRGANOX 1035						3		
	架橋性シリル基含有ポリオキシアアルキレン重合体 ポリマーC			30	50				50
	架橋性シリル基含有(メタ)アクリル酸エステル重合体 ポリマーD				12.5				
	ジイソデシルフタレート	60	60	60	60	60	60		
	ポリブロピレン可塑剤 分子量Mn=3000							80	80
	膠質炭酸カルシウム	150	150	150	150	150	150	150	150
	重質炭酸カルシウム	20	20	20	20	20	20	20	20
	酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10
	ビスマミド系チキソ性付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	ビニルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2	2	2	2
	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシラン	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒 U220	2	2	2	2	2	2	2	2
物性評価データ	23°Cで皮が張るまでの時間(分)	50	55	50	50	55	60	60	70
	粘度 (Pa·s)	2 rpm	1700	1680	1500	1700	1620	1690	1750
		10 rpm	580	550	520	490	550	530	550
			粘比 (2/10 rpm)	2.93	3.05	2.88	3.47	2.95	3.18
	ダンベル 物性	M100 (MPa)	0.41	0.45	0.38	0.57	0.45	0.39	0.13
		TB (MPa)	0.95	1.00	1.61	1.69	1.00	0.96	0.81
		EB (%)	380	400	650	630	390	370	380
	キセノンウェザーメータ によるガラス耐候接着 性評価結果	初期 1000Hr 2000Hr	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

※ 接着性基準；CF(全く問題なし)、

；TCF(CFより劣るが実用上問題なし。)

5 ; AF(被着体との界面で全面剥離しており、問題なレベル)

；A(被着体界面から、ある比率で剥離しており、実用上問題な
ベル)

表 2

配合 処方		比較例	
		1	2
	架橋シリル基含有リビングラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体ポリマーA	100	
	架橋シリル基含有リビングラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体ポリマーB		50
	架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン重合体 ポリマーC		50
	ジイソデシルフタレート	60	
	ポリプロピレン可塑剤 分子量Mn = 3000		80
	膠質炭酸カルシウム	150	150
	重質炭酸カルシウム	20	20
	酸化チタン	10	10
	ビスマス系チキソ付与剤	2	2
	紫外線吸収剤	1	1
	光安定剤	1	1
	ビニルトリメトキシシラン	2	2
	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	2	2
	硬化触媒 U220	2	2
物性評価データ	23°Cで皮が張るまでの時間(分)	55	70
	粘度 (Pa·s)	2 r pm 10 r pm	1630 560
	粘比 (2/10 r pm)		3.55
	ダンベル物性	M100 (MPa) TB (MPa) EB (%)	0.47 1.01 380
	キセノンウェザーメーターによるガラス耐候接着性評価結果	初期 1000 Hr 2000 Hr 3000 Hr	CF A90 A90 AF
			CF AF AF

表 3

配合 処 方	架橋性シリル基含有リビングラジカル重合法にて製造されたビニル系重合体ポリマーA	実施例		比較例	
		9	10	3	4
I R G A N O X 2 4 5	3	3	—	—	—
架橋性シリル基含有ポリオキシアルキレン重合体ポリマーC	—	30	—	30	—
ジイソウンテシルフタレート	65	65	65	65	—
重質炭酸カルシウム	30	90	30	90	—
膠漆炭酸カルシウム	150	90	150	90	—
酸化チタン	10	10	10	10	—
アマイドワックス系チキソ性付与剤	4	8	4	8	—
紫外線吸収剤	1	1	1	1	—
光安定剤	1	1	1	1	—
ビニルトリメトキシラン	3	3	3	3	—
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシラン	2	2	2	2	—
硬化触媒 U220	2	2	2	2	—

表 4

物性評価データ	23°Cで皮が張るまでの時間(分)	実施例		比較例	
		9	10	3	4
粘度 (Pa·s)	2rpm	1900	1650	2000	1720
	10rpm	610	510	612	510
	粘比 (2/10rpm)	3.11	3.24	3.27	3.37
ターンベール物性	M100 (MPa)	0.66	0.70	0.65	0.66
	TB (MPa)	1.34	1.45	1.35	1.48
	EB (%)	270	520	280	520
キセノンウェザーメーターによるガラス耐候接着性評価結果	初期	CF	CF	CF	CF
	1000 時間	CF	CF	AF	AF
ISO11600 に対する適合性					
復元性(目標値 60%以上)		69%	75%	68%	73%
モジュラス (MPa)	-20 °C	0.70	0.77	0.72	0.77
	23 °C	0.50	0.58	0.48	0.54
	カテゴリー	25HM	25HM	25HM	25HM
定伸張下での引張り保持性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
各温度での接着耐久性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性試験後の接着性	異常なし	異常なし	A80	AF	
耐水性試験後、定伸張保持時の接着性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
スリップ/スランプ	5 °C	0mm	0mm	0mm	0mm
	50 °C	0mm	0mm	0mm	0mm
	70 °C	0mm	0mm	0mm	0mm
判定	合格	合格	不合格	不合格	不合格

表1～2の結果から、本発明の硬化性組成物は、比較例における酸化防止剤を含有しない硬化性組成物よりも、1000時間後、2000時間後等の長期の耐候接着性が極めて優れていることがわかる。

5 産業上の利用可能性

汎用被着体への優れた接着性を有し、光触媒コート透明被着体に対する優れた耐候接着性を有し、また長期にわたって表面の汚れが少なく、表面にクラックや変色が生じない、高耐候性の硬化性組成物が得られる。

請求の範囲

1. 架橋性シリル基を少なくとも 1 個有し、主鎖がリビングラジカル重合法により製造されたビニル系重合体 (I) 、及び、酸化防止剤 (II) を含有する透明材料用硬化性組成物。
- 5 2. 透明材料が建築材料、土木用材料、輸送機用材料、または、自動車用材料であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の硬化性組成物。
3. 透明材料がガラス、ポリカーボネート、または、(メタ) アクリル樹脂であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の硬化性組成物。
4. 透明材料が、その表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が設けられて
- 10 なるものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
5. 表面に光触媒作用による防汚作用を有する層が、光触媒作用を有する材料とさらに親水性材料を含む層であることを特徴とする請求の範囲第 4 項記載の硬化性組成物。
- 15 6. 酸化防止剤 (II) がヒンダードフェノール系化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
7. さらに、可塑剤 (III) を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
8. 可塑剤 (III) が、フタル酸エステル類であることを特徴とする請求の範
- 20 囲第 7 項記載の硬化性組成物。
9. 可塑剤 (III) が、ポリオキシアルキレン系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 7 項記載の硬化性組成物。
10. ビニル系重合体 (I) の分子量分布が 1.8 未満であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- 25 11. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 つのモノマーを主として重合して製造されるものであることを特徴とする請求の範囲第

1 項～第 10 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

12. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、(メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

13. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

14. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の硬化性組成物。

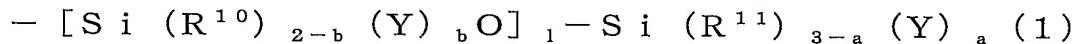
15. ビニル系重合体 (I) の主鎖の製造法であるリビングラジカル重合法が、原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 14 項のうちのいずれか一項に記載の硬化性組成物。

16. 原子移動ラジカル重合法が、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、又は 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる金属錯体を触媒とすることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の硬化性組成物。

17. 触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄を中心金属とする錯体であることを特徴とする請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物。

18. 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求の範囲第 17 項記載の硬化性組成物。

19. ビニル系重合体 (I) の架橋性シリル基が、下記一般式 (1)



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、又は $(R')_3 SiO-$ (式中、 R' は炭素数 1～20 の 1 個の炭化水素基を示し、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい) で表されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} 又は R^{11} がそれぞれ 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基又は加水分解性基を示し、 Y が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は 1、2 又は 3 を示す。 b は 0、1 又は 2 を示す。 1 は 0～19 の整数を示す。ただし、 $a + 1 - b \geq 1$ であることを満足する。)

で表されることを特徴とする請求の範囲第1項～第18項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

20. ビニル系重合体(I)の架橋性シリル基が、主鎖末端にあることを特徴とする請求の範囲第1項～第19項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

5 21. さらに、架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレン重合体(IV)を、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～1000重量部含有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第20項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10 22. さらに、架橋性シリル基を有し、リビングラジカル重合以外のラジカル重合法により得られた重合体(V)を、ビニル系重合体(I)100重量部に対して3～300重量部含有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第21項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

15 23. さらに、錫系硬化触媒(VI)を、ビニル系重合体(I)100重量部に対して0.1～20重量部含有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第2項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

24. 請求の範囲第1項～第23項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

25. 請求の範囲第1項～第23項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

20 26. 請求の範囲第1項～第23項のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた液状ガスケット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L57/06, C08F4/72, C08F8/42, C08K5/00, C09J157/06,
C09J171/00, C09J183/04, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L57/06, C08F4/72, C08F8/42, C08K5/00, C09J157/06,
C09J171/00, C09J183/04, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	<p>WO 2002/085985 A1 (Kaneka Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; page 7, line 13 to page 8, line 13; page 15, lines 12 to 26; page 16, line 20 to page 17, line 7; page 18, line 24 to page 19, line 26; page 25, line 26 to page 26, line 18; page 30, lines 5 to 15; page 31, lines 8 to 15 & EP 1391484 A1 Page 5, Par. Nos. [0017] to [0018]; page 9, Par. No. [0045]; pages 9 to 10, Par. No. [0048]; pages 10 to 11; Par. No. [0053]; pages 13 to 14, Par. No. [0073]; page 15, Par. No. [0082]; pages 15 to 16, Par. No. [0086] & JP 2004-002604 A & US 2004/0127631 A1</p>	1-3, 7-26 4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 March, 2005 (11.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP2005/001048

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-113324 A (Kaneka Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03),	1-3, 6-20, 22-26
Y	Claims; page 4, Par. No. [0009]; page 21, Par. Nos. [0133] to [0134]; page 34, Par. No. [0199]; page 41, Par. No. [0256] (Family: none)	4, 5, 21
X	JP 2003-313302 A (Kaneka Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03),	1-3, 6-26
Y	Claims; page 17, Par. No. [0109]; pages 21 to 22, Par. No. [0133]; page 30, Par. Nos. [0189] to [0190]; page 32, Par. No. [0202] (Family: none)	4, 5
X	JP 2003-313397 A (Kaneka Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03),	1-3, 6-26
Y	Claims; page 4, Par. Nos. [0017] to [0019], page 22, left column, lines 24 to 42; page 33, Par. No. [0197]; page 41, Par. Nos. [0253] to [0254]; page 43, Par. No. [0266] (Family: none)	4, 5
X	WO 2003/091291 A1 (Kaneka Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03),	1-3, 7-20, 22-26
Y	Claims; page 2, lines 7 to 20; page 38, lines 1 to 24; page 39, lines 10 to 12; page 40, lines 1 to 24; page 44, line 20 to page 46, line 10 & JP 2004-002835 A	4-6, 21
Y	JP 2001-180979 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; page 2, Par. No. [0004] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2002-194876 A (YKK Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; page 2, Par. No. [0004] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2003-327620 A (Kaneka Corp.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims; page 8, Par. Nos. [0055] to [0056] (Family: none)	6
P,X	JP 2004-156023 A (Kaneka Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims; page 9, Par. Nos. [0040] to [0041]; page 18, Par. No. [0099]; page 21, Par. No. [0113] & WO 2004/035707 A1	1-26

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L57/06 C08F4/72 C08F8/42 C08K5/00
C09J157/06 C09J171/00 C09J183/04 C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08L57/06 C08F4/72 C08F8/42 C08K5/00
C09J157/06 C09J171/00 C09J183/04 C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2002/085985 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2002.10.31, 特許請求の範囲, 第7頁第13行-第8頁第13行, 第15頁第12-26行, 第16頁第20行-第17頁第7行, 第18頁第24行-第19頁第26行, 第25頁第26行-第26頁第18行, 第30頁第5-15行, 第31頁第8-15行& EP 1391484 A1, 第5頁[0017]-[0018], 第9頁[0045], 第9-10頁[0048], 第10-11頁[0053], 第13-14頁[0073], 第15頁[0082], 第15-16頁[0086] & JP 2004-002604 A&US 2004/0127631 A1	1-3, 7-26
Y		4-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11.03.2005	国際調査報告の発送日 29.03.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 4 J 9272

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P 2003-113324 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 04. 18, 特許請求の範囲, 第4頁【0009】 , 第21頁【0133】 - 【0134】 , 第34頁【0199】 , 第41頁【0256】 (ファミリーなし)	1-3, 6-20, 22-26 4, 5, 21
Y	J P 2003-313302 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲, 第17頁【0109】 , 第21-22頁【0133】 , 第30頁【0189】 - 【0190】 , 第32頁【0202】 (ファミリーなし)	1-3, 6-26 4, 5
X	J P 2003-313397 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲, 第4頁【0017】 - 【0019】 , 第22頁左欄第24-42行, 第33頁【0197】 , 第41頁【0253】 - 【0254】 , 第43頁【0266】 (ファミリーなし)	1-3, 6-26 4, 5
X	WO 2003/091291 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲, 第2頁第7-20行, 第38頁第1-24行, 第39頁第10-12行, 第40頁第1-24行, 第44頁第20行-第46頁第10行 & J P 2004-002835 A	1-3, 7-20, 22-26 4-6, 21
Y	J P 2001-180979 A (セントラル硝子株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 第2頁【0004】 (ファミリーなし)	4, 5
Y	J P 2002-194876 A (ワイケイケイ株式会社) 2002. 07. 10, 特許請求の範囲, 第2頁【0004】 (ファミリーなし)	4, 5
Y	J P 2003-327620 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 19, 特許請求の範囲, 第8頁【0055】 - 【0056】 (ファミリーなし)	6
PX	J P 2004-156023 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004. 06. 03, 特許請求の範囲, 第9頁【0040】 - 【0041】 , 第18頁【0099】 , 第21頁【0113】 & WO 2004/035707 A1	1-26